



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005140821/03, 26.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.12.2005

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2007

(45) Опубликовано: 10.06.2008 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2070180 C1, 10.12.1996. SU 675744  
A, 27.09.1999. GB 665373 A, 23.01.1952. GB  
1209780 A, 21.10.1970. US 3137657 A, 16.06.1964.

Адрес для переписки:

620219, г.Екатеринбург, ГСП-145, ул.  
Первомайская, 91, ГУ "ИХТТ" УрО РАН,  
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Ивановский Александр Леонидович (RU),  
Кийко Виктор Степанович (RU),  
Акишин Геннадий Петрович (KZ),  
Макурин Юрий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное учреждение "Институт химии  
твердого тела" Уральского Отделения  
Российской Академии наук (RU),  
Государственное Общеобразовательное  
Учреждение высшего профессионального  
образования Уральский государственный  
технический университет-УПИ (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения керамики на основе оксида бериллия с добавлением примесей, влияющих на свойства получаемой керамики, и может быть использовано в различных электрохимических устройствах в качестве детекторов ионизирующего излучения, а также в радиотехнических устройствах сверхвысокочастотного диапазона, где требуется поглощающая СВЧ-излучение керамика, обладающая высокой теплопроводностью и определенными значениями электропроводности. Предлагается способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия при содержании 5-35 мас.% оксида титана,

включающий получение смеси исходных оксидов, формование изделий с использованием органической связки и ее выжигом, последующее спекание, в котором спекание ведут в атмосфере монооксида углерода при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. и температуре около 1500°C. Полученные изделия обладают полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости и имеют электропроводность  $8 \cdot 10^{-13}$ - $4 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Способ обеспечивает расширение интервала изменения электропроводности получаемого материала с сохранением высокого уровня значений рабочих характеристик, а также обеспечивает безопасность процесса.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005140821/03, 26.12.2005**

(24) Effective date for property rights: **26.12.2005**

(43) Application published: **10.07.2007**

(45) Date of publication: **10.06.2008 Bull. 16**

Mail address:

**620219, g.Ekaterinburg, GSP-145, ul.  
Pervomajskaja, 91, GU "IKhTT" UrO RAN,  
patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Ivanovskij Aleksandr Leonidovich (RU),  
Kijko Viktor Stepanovich (RU),  
Akishin Gennadij Petrovich (KZ),  
Makurin Jurij Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe uchrezhdenie "Institut khimii  
tverdogo tela" Ural'skogo Otdelenija  
Rossijskoj Akademii nauk (RU),  
Gosudarstvennoe Obshcheobrazovatel'noe  
Uchrezhdenie vysshego professional'nogo  
obrazovanija Ural'skij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet-UPI (RU)**

## (54) METHOD OF OBTAINING ELECTROCONDUCTIVE CERAMIC ON BERYLLIUM OXIDE BASE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to the method of obtaining a ceramic on a beryllium oxide base with doping, influencing the properties of the obtained ceramic, and can be used in different electrochemical devices, as detectors of ionising radiation, as well as in radio devices operating in the microwave range, where a microwave radiation absorbing ceramic is required. Such a ceramic has high thermal conductivity and defined values of electro-conductivity. The proposed method of obtaining an electro-conductive ceramic on a beryllium oxide base with a percentage mass ratio of titanium oxide of 5-35%, involves

obtaining a mixture of the initial oxides, forming the product through organic bond and burning, following agglomeration, in which agglomeration is done in an atmosphere of carbon monoxide at excess pressure of mm Hg and temperature of approximately 1500°C. The obtained products have semiconductor properties with electron conduction and have electro-conductivity of  $8 \cdot 10^{-13} - 4 \cdot 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

EFFECT: wider range of electro-conductivity of the obtained material with retention of high level of operational characteristics; provision for safety during the process.

2 ex

Изобретение относится к способу получения керамики на основе оксида бериллия с добавлением примесей, влияющих на свойства получаемой керамики, и может быть использовано в различных электрохимических устройствах (где требуется высокотемпературная электропроводящая керамика), дозиметрии ионизирующего излучения (в качестве детекторов), а также в радиотехнических устройствах сверхвысокочастотного диапазона, где требуется поглощающая СВЧ-излучение керамика, обладающая высокой теплопроводностью и определенными значениями электропроводности.

Известен способ получения керамики системы  $\text{BeO-TiO}_2$  в соотношениях 1:1,2:1,3:1 с использованием в качестве исходных материалов диоксида титана в виде анатаза и рутила и оксида бериллия или гидроксида титана и гидроксида бериллия. Исходные материалы пропускались через сито, смеси перетирались в агатовой ступке сначала в полужидком состоянии (смоченные водой), а затем в высушенном состоянии и прессовались под давлением  $7000 \text{ Н/см}^2$ . Обжиг образцов проводили в интервале температур  $1400-1750^\circ\text{C}$  (Э.К.Келлер, Е.Н.Исупова "Исследования твердых фаз в системе  $\text{BeO-TiO}_2$ ", журнал "Неорганическая химия", том V, вып.2, 1960 г., с.433-436).

Недостатками известного способа является низкая электропроводность смеси, которая при комнатной температуре не превышает  $1 \cdot 10^{-14}-1 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Известен способ получения керамики на основе оксида бериллия с добавлением диоксида титана, в котором в качестве исходных материалов используют оксид бериллия и диоксид титана. Способ осуществляют путем полусухого прессования исходных оксидов с органической связкой с последующим ее выжигом, спекания в вакууме при температурах  $1560^\circ\text{C}$  и дополнительного обжига в атмосфере водорода при температуре  $1030^\circ\text{C}$  (В.С.Кийко, С.Н.Шабунин, Ю.Н.Макурин "Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе  $\text{BeO}$ ", Огнеупоры и техническая керамика, №10, 2004 г., с.8-17).

Керамика, полученная известным способом (в зависимости от количества введенного  $\text{TiO}_2$ ), обладает достаточно высокой теплопроводностью, изменяющейся в пределах  $200-60 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  наряду с хорошей электропроводностью, изменяющейся в пределах  $8 \cdot 10^{-10}-4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Однако недостатками способа являются недостаточно широкий интервал изменения электропроводности получаемого материала, что ограничивает области его применения, а также повышенные требования по безопасности процесса, поскольку в качестве восстановительной атмосферы используют взрывоопасный газ - водород.

Таким образом, перед авторами стояла задача разработать способ получения керамики на основе оксида бериллия, обеспечивающий возможность расширения интервала изменения электропроводности получаемого материала с сохранением высокого уровня значений рабочих характеристик, а также безопасность процесса.

Поставленная задача решена в способе получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия, включающем получение смеси исходных оксидов, формование с использованием органической связки с ее выжигом и последующее спекание, в котором спекание ведут в атмосфере монооксида углерода при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}-5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$  и температуре не более  $1500^\circ\text{C}$ .

В настоящее время не известен способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия, в котором спекание ведут в атмосфере монооксида углерода в заявленном интервале значения параметров.

В известном способе значения электропроводности в интервале  $8 \cdot 10^{-10}-4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  достигаются при условии проведения дополнительного обжига в атмосфере водорода при температуре  $1030^\circ\text{C}$ , который осуществляют после спекания в вакууме при температурах  $1560^\circ\text{C}$ . Как показали исследования, проведенные авторами, использование при спекании восстановительной атмосферы монооксида углерода  $\text{CO}$  обеспечивает получение более широкого интервала значений электропроводности, при этом сохраняя значения как

электропроводности, так и теплопроводности на высоком уровне. Кроме того, не только улучшаются условия труда за счет повышения безопасности процесса, который осуществляют в отсутствие взрывоопасной атмосферы водорода, но и упрощается процесс получения керамики, поскольку проведение спекания в атмосфере монооксида углерода позволяет исключить операцию дополнительного отжига. Необходимо отметить, что технический результат достигается только при соблюдении всей совокупности предлагаемых авторами условий, которыми наряду с использованием определенной восстановительной атмосферы являются определенные интервалы остаточного давления СО и температура. При повышении температуры спекания выше 1500°C снижается степень восстановления керамики за счет образования в ее составе некоторого количества примеси - карбида титана, что отрицательно сказывается на значениях электропроводности. При остаточном давлении выше, чем  $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст., или ниже, чем  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст., также наблюдается снижение степени восстановления керамики.

Предлагаемый способ может быть осуществлен следующим образом.

Исходными материалами для получения бериллиевой керамики состава  $\text{BeO} + \text{TiO}_2$  служат: оксид бериллия квалификации х.ч. и диоксид титана о.с.ч. Порошок  $\text{TiO}_2$  предварительно термообработывают при температуре 1000°C для полного перехода анатазной модификации в форму рутила. Порошок  $\text{BeO}$  прокаливают при 1200°C для придания ему стабильных физико-химических свойств. Для получения керамики используют метод шликерного литья с использованием органической связки. Шихту состава  $\text{BeO} + \text{TiO}_2$  готовят в вибромельнице. Связку на органической основе готовят следующего состава: 82 мас.% парафина, 15 мас.% пчелиного воска и 3 мас.% олеиновой кислоты. Количество органической связки при этом изменяют в диапазоне 9,5-10 мас.%. Сформованные изделия поступают на выжиг органической связки, который осуществляют при температуре 1100°C. Затем спекание изделий производят в атмосфере СО в тиглях из графита и в графитовой засыпке при температуре не более 1500°C при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. со скоростью нагрева 200-250 градусов в час и выдержке при максимальной температуре (в зависимости от количества введенного  $\text{TiO}_2$ ) в течение 0,5÷1,0 час. Получают плотную проводящую керамику с водопоглощением не более 0,3%. Механическая прочность полученных изделий изменяется в пределах 180,5÷301,8 МПа. Электропроводность полученной керамики изменяется в пределах  $8 \cdot 10^{-13} \div 4 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>.

Физико-химические свойства полученной керамики:

- керамика имеет кажущую плотность, изменяющуюся в пределах от 2,89 до 3,35 г/см<sup>3</sup>;
- обладает полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости, может изменять электропроводность в широком диапазоне ( $8 \cdot 10^{-13} \div 4 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>),
- теплопроводность при 30°C изменяется в диапазоне 200÷60 Вт/м.К.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Готовят смесь 98,4 г (95 мас.%) оксида бериллия квалификации х.ч. и 1,6 г (5 мас.%) диоксида титана о.с.ч. Порошок  $\text{TiO}_2$  предварительно термообработывают при температуре 1000°C в течение 3 ч. Порошок  $\text{BeO}$  прокаливают при 1200°C в течение 1 ч. Исходную шихту обрабатывают в вибромельнице в течение 4 ч. Изделия формуют методом шликерного литья с добавлением органической связки в количестве 9,5 мас.% от общей массы порошка. Сформованные изделия поступают на выжиг органической связки, который осуществляют при температуре 1100°C в течение 4-х часов. Спекание изделий производят в графитовых тиглях, в графитовой засыпке в атмосфере СО при температуре 1500°C при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. со скоростью нагрева 200°C в час и выдержке при 1500°C в течение 1,0 ч. Электропроводность полученной керамики составляет  $8 \cdot 10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>.

Пример 2. Готовят смесь 85,6 г (65 мас.%) оксида бериллия квалификации х.ч. и 14,4 г (35 мас.%) диоксида титана о.с.ч. Порошок  $\text{TiO}_2$  предварительно термообработывают при

температуре 1000°C в течение 3 ч. Порошок BeO прокаливают при 1200°C в течение 1 ч. Исходную шихту обрабатывают в вибромельнице в течение 4 ч. Изделия формуют методом шликерного литья с добавлением органической связки в количестве 10 мас.% от общей массы порошка. Сформованные изделия поступают на выжиг органической связки, который

осуществляют при температуре 1100°C в течение 4 часов. Спекание изделий производят в графитовых тиглях, в графитовой засыпке в атмосфере CO при температуре 1500°C при остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. со скоростью нагрева 200°C в час и выдержке при 1500°C в течение 1,0 ч. Электропроводность полученной керамики

составляет  $4 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>. Таким образом, авторами предлагается способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия, который обеспечивает расширение интервала изменения электропроводности получаемого материала с сохранением высокого уровня значений рабочих характеристик, а также обеспечивает безопасность процесса.

#### Формула изобретения

Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия, включающий получение шихты исходных оксидов при содержании 5-35 мас.% оксида титана и оксид бериллия остальное, формование изделий с использованием органической связки и ее выжигом, спекание изделий в тиглях из графита в графитовой засыпке в атмосфере монооксида углерода при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. при температуре около 1500°C, причем полученные изделия обладают полупроводниковыми свойствами с электронным типом проводимости и имеют электропроводность  $8 \cdot 10^{-13}$ - $4 \cdot 10^{-1}$  Ом<sup>-1</sup>.см<sup>-1</sup>.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 326 091** (13) **C2**

Опубликовано на CD-ROM: MIMOSA RBI 2008/16D RBI200816D

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**ММ4А** Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: 27.12.2009

Дата публикации: 10.12.2011

---

RU 2 326 091 C 2

RU 2 326 091 C 2